

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **07-001644**(43)Date of publication of application : **06.01.1995**

(51)Int.Cl.

**B32B 9/00****B32B 27/30**(21)Application number : **05-150363**(71)Applicant : **TOYOBO CO LTD**(22)Date of filing : **22.06.1993**(72)Inventor : **ODA NAONOBU  
OKUDAIRA TADASHI  
MATSUDA NAGANARI****(54) LAMINATED POLYSTYRENIC FILM****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide an aluminum oxide/silicon oxide gas barrier film excellent in retort resistance, bending resistance and gas barrier properties as a wrapping film.

**CONSTITUTION:** In a gas barrier film wherein an aluminum oxid/silicon oxide membrane is formed on a film composed of a resin compsn. containing a polystyrenic polymer having a syndiotactic structure, the ratio of aluminum oxide in the membrane is set to 20-99wt.% and the relation between the specific gravity of the membrane and the compositional ratio of aluminum oxide in the membrane is represented by a relational expressed  $D=0.01A+b$  (wherein D is the specific gravity of the membrane and A is the wt.% of aluminum oxide in the membrane). By setting the specific gravity of the membrane to the range of  $1.6 \leq b \leq 2.2$ , a transparent gas barrier film excellent in gas barrier properties, enhanced in retort resistance and bending properties and generally excellent in ractical characteristics can be provided.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-1644

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>B 32 B 9/00  
27/30

識別記号

A 6413-4F  
B 6115-4F

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-150363

(22) 出願日 平成5年(1993)6月22日

(71) 出願人 000003140

東洋紡績株式会社  
大阪府大阪市北区堂島阪2丁目2番8号

(72) 発明者 小田 尚伸

滋賀県大津市星田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 奥平 正

滋賀県大津市星田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 松田 修成

滋賀県大津市星田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 積層ポリスチレン系フィルム

(57) 【要約】

【目的】 包装フィルムにおいて、耐レトルト性、耐屈曲性、ガスバリア性に優れた酸化アルミニウム-酸化珪素系ガスバリアフィルムを提供することにある。

【構成】 シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系重合体を含有する樹脂組成物からなるフィルム上に、酸化アルミニウム・酸化珪素系薄膜が形成されたガスバリアフィルムにおいて、該薄膜内の酸化アルミニウムの比率が20重量%以上99重量%以下であって、該薄膜の比重と薄膜内の酸化アルミニウム組成比率との関係を  $D = 0.01A + b$  ( $D$ : 薄膜の比重、 $A$ : 薄膜中の酸化アルミニウムの重量%) という関係式で表す時、該薄膜の比重を、 $1.6 \leq b \leq 2.2$  であらわされる範囲内とすることによって、ガスバリア性に優れ、また耐レトルト性、耐屈曲性の高い、総合的に実用特性のすぐれた透明ガスバリアフィルムを提供できる。

(2)

特開平7-16444

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系重合体を含有する樹脂組成物からなるフィルム上に酸化アルミニウム・酸化珪素薄膜が形成されたガスバリア性フィルムにおいて、該薄膜内に酸化アルミニウムの比率が20重量%以上、99重量%以下であって、該薄膜の比重が下記式を満足することを特徴とする積層ポリスチレン系フィルム。

$$D=0.01A+b$$

但し、D：薄膜の比重、A：薄膜中の酸化アルミニウムの重量%

$$1.6 \leq b \leq 2.2$$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガスバリア性、耐レトルト性、ゲル特性に優れた食品、医薬品、電子部品等の気密性を要求される包装材料、または、ガス遮断材料として優れた特性を持つ積層シンジオタクチックポリスチレン系フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】シンジオタクチック構造をもつポリスチレン系重合体が利用され、優れた結晶性を持ち耐熱性や耐溶剤性に優れた素材であることが知られている。（特公3785号公報）。これらを用いた延伸フィルムの開発も行われている（特開平1-10122号、同1-168709号、同1-162346号、同2-279731号、同3-74437号、同3-109453号、同3-99828号、同3-124427号、同3-131644号）。

これらシンジオタクチックポリスチレン系フィルムは機械特性、透明性、耐薬品性、誘電損失や誘電率等の電気特性が優れており、各種工業用、包装用フィルムに展開されることが期待されている。しかしながら、シンジオタクチックポリスチレン系フィルムはガスバリア性が不良であるという問題があった。ガスバリア性の優れたフィルムとしては、プラスチックフィルム上にアルミニウムを覆層したもの、塩化ビニリデンやエチレンビニールアルコール共重合体をコーティングしたものが知られている。また、無機薄膜を利用したものは、酸化珪素、酸化アルミニウム薄膜等を覆層したものが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ガスバリア性フィルムのベースフィルムとしてポリエステル系フィルムやポリアミド系フィルムを使用した場合に、高温高湿下や高温水中下で加水分解が発生するという問題があった。また、このような環境下においてはフィルムが膨張変形するためにカールが発生したり、繰り返し膨張変形が生じると無機膜が割れや剥離やひびわれが発生しガスバリア性が低下する場合があった。

【0004】また、従来のガスバリア性フィルムは、次のような課題を有していた。アルミニウム積層品は、経

2

済性、ガスバリア性の優れたものではあるが、不透明なため、包装時の内容物が見えず、また、マイクロ波を透過しないため電子レンジの使用ができない。塩化ビニリデンやエチレンビニールアルコール共重合体をコーティングしたものは、水蒸気、酸素等のガスバリア性が十分でなく、特に高温処理においてその低下が著しい。また、塩化ビニリデン系については、溶剤等の塩素ガスの発生等があり、地球環境への影響も懸念されている。一方、内容物が見え、電子レンジの使用が可能なガスバリアフィルムとして、特公昭51-48511号に、合成樹脂体表面にSi、O<sub>2</sub>（例えばSiO<sub>2</sub>）を蒸着したガスバリアフィルムが提案されているが、ガスバリア性の良好なSiO<sub>2</sub>系（ $x=1.3 \sim 1.8$ ）は、やや褐色を有しており、透明ガスバリアフィルムとしては、不十分なものである。

【0005】酸化アルミニウムを主体としたものとして（特開昭62-101428）に見られるようなものもあるが、酸素バリア性が不十分であり、耐屈曲性の問題もある。又、レトルト性を有するガスバリアフィルムとしてのA1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>系の例としては、（特開平2-194944）に提案されているものもあるが、A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>を混合したものであり、装置が大がかりなものとなる。また、これらの何れも系ガスバリアフィルムについても、そのガスバリア特性、耐屈曲性は、まだまだ不十分なものである。すなわち、耐レトルト性を有するには、ある程度以上（例えば2000人）の薄膜の厚みが要求されるのに対し、耐屈曲性を向上させるには、できるだけ薄い方がよいという問題を有しており、現在レトルト用として使用されているものは、その取扱いに注意を要するものである。このように、十分な酸素バリア性と水蒸気バリア性を兼ね備え、耐レトルト性を有し、屈曲性の高い透明ガスバリアフィルムはないのが現状である。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ガスバリア性、耐レトルト性に優れ、かつ、耐屈曲性の高い酸化アルミニウム・酸化珪素系ガスバリアフィルムを提供せんとするものである。すなわち、本発明は、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系重合体を含有する樹脂組成物からなるフィルム上に、酸化アルミニウム・酸化珪素薄膜が形成されたガスバリア性フィルムにおいて、該薄膜内に酸化アルミニウムの比率が20重量%以上99重量%以下であって、該薄膜の比重と薄膜中の酸化アルミニウム組成比率との関係を $D=0.01A+b$ （D：薄膜の比重、A：薄膜中の酸化アルミニウムの重量%）という関係式で表す時、該薄膜の比重が、 $1.6 \leq b \leq 2.2$ で決まる範囲内にあることを特徴とする積層ポリスチレン系フィルム。

【0007】本発明に用いられる立体規則性がシンジオタクチック構造であるポリスチレン系重合体は、側鎖で芳香フェニル基又は置換フェニル基が核磁気共鳴法によ

50

(3)

特開平7-1644

3

り定されるタクティシティがダイアッド（構成単位が二個）で85%以上、ペンタッド（構成単位が5個）で50%以上のシンジオタクチック構造であることが望ましい。該ポリスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ（ $p$ -,  $m$ -又は $o$ -メチルスチレン）、ポリ（2,4-, 2,5-, 3,4'-又は3,5-ジメチルスチレン）、ポリ（ $p$ -ターシャリーブチルスチレン）等のポリ（アルキルスチレン）、ポリ（ $p$ -,  $m$ -又は $o$ -クロロスチレン）、ポリ（ $p$ -,  $m$ -又は $o$ -プロモスチレン）、ポリ（ $p$ -,  $m$ -又は $o$ -フルオロスチレン）、ポリ（ $p$ -,  $m$ -又は $o$ -メチル $p$ -フルオロスチレン）等のポリ（ハロゲン化スチレン）、ポリ（ $p$ -,  $m$ -又は $o$ -クロモチルスチレン）等のポリ（ハロゲン置換アルキルスチレン）、ポリ（ $p$ -,  $m$ -又は $o$ -メトキシスチレン）、ポリ（ $p$ -,  $m$ -又は $o$ -エトキシスチレン）等のポリ（アルコキシスチレン）、ポリ（ $p$ -,  $m$ -又は $o$ -カルボキシメチルスチレン）等のポリ（カルボキシルアルキルスチレン）ポリ（ $p$ -ビニルベンジルプロピルエーテル）等のポリ（アルキルエーテルスチレン）、ポリ（ $p$ -トリメチルシリルスチレン）等のポリ（アルキルシリルスチレン）、さらにはポリ（ビニルベンジルメトキシホスファイド）等が挙げられる。本発明においては、前記ポリスチレン系重合体のなかで、特にポリスチレンが好適である。また、本発明で用いるシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系重合体は、必ずしも単一化合物である必要はなく、シンジオタクティシティが前記範囲内であればアタクチック構造やアイソタクチック構造のポリスチレン系重合体との混合物や、共重合体及びそれらの混合物でもよい。

【0008】また本発明に用いるポリスチレン系重合体は、重量平均分子量が10,000以上、更に好ましくは50,000以上である。重量平均分子量が10,000未満のものである、強度特性や耐熱性に優れたフィルムを得ることができない。重量平均分子量の上昇について特に限定されるものではないが、1500,000以上では延伸強力の増大に伴う破断の発生等が生じることもあり、余り好ましくない。

【0009】本発明に用いられるポリスチレン系重合体には静電帯電性、易滑性、延伸性、加工適性、耐衝撃性等を向上するため他の樹脂、無機粒子、有機粒子、可塑剤、増滑剤、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤等を適量配合したものをを用いることができ、その透明度は特に限定するものではないが、透明ガスバリアフィルムとして使用する場合には、50%以上の透過率をもつことが好ましい。

【0010】易滑性、加工適性と透明性を両立させるためには滑剤粒子の粗粒及び添加量の最適化が必要となり、粒さの中心値における単位面積当たりの突起数PCC値と三次元表面粗さS<sub>ra</sub>がPCC値 $\geq 20000 \times S_{ra}$ の関係を満たしている方がよい。そのためには、添加する滑剤粒子として、シリカ、二酸化チタン、タルク、カオリ

4

ナイト等の金属酸化物、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム等の金属の塩または架橋ポリスチレン樹脂、架橋アクリル樹脂、シリコン樹脂、および架橋ポリエステル樹脂等の有機ポリマーからなる粒子等のシンジオタクチックポリスチレン系ポリマーに対し不活性な粒子が例示される。そして、これらの滑剤は、いずれか一種を単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよいが、使用する滑剤の平均粒子系は0.01  $\mu\text{m}$ 以上3.5  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、粒子径のばらつき度（標準偏差と平均粒子径との比率）が25%以下が好ましく、添加量はシンジオタクチックポリスチレン系ポリマー100重量%に対し0.005重量%以上2.0重量%以下含有することが好ましく、特に1.0重量%以下が好ましい。また、滑剤粒子の形状は、面積形状係数が60%以上のものが1種類以上含まれていることが走行特性には好ましい。

【0011】更に、本発明のシンジオタクチックポリスチレン系フィルムは、公知の方法、例えば、縦延伸及び横延伸を順に行う逐次二維延伸方法のほか、横・縦・縦延伸法、縦・横・縦延伸法、縦・縦・横延伸法等の延伸方法を採用することができる。本発明におけるシンジオタクチックポリスチレン系フィルムは高温における耐熱性の優れたフィルムを要求されることがある。この耐熱性としては150℃における熱収縮率が3%以下であることが好ましい。その場合には、これらの延伸方法の選択のほかに、延伸の条件が大きく影響し、優れた耐熱性とするためには、熱安定処理、縦横緩処理、横縦緩処理等を施すことが好ましい。

【0012】本発明のプラスチックフィルムは、本発明の目的を損なわない限りにおいて、薄膜層を積層するに先行して、該フィルムをコロナ放電処理、グロー放電処理、その他の表面粗面化処理を施してもよく、また、公知のアンカーコート処理、印刷、装飾が施されていてもよい。本発明のプラスチックフィルムは、その厚さとして5~500  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは8~300  $\mu\text{m}$ の範囲である。

【0013】酸化アルミニウム・酸化珪素薄膜は酸化アルミニウムと酸化珪素の混合物、あるいは化合物等とから成り立っていると考えられる。ここでいう酸化アルミニウムとは、 $\text{Al}_1$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の各種アルミニウム化合物の混合物から成り立ち、酸化アルミニウム内の各々の含有率等は作成条件で異なる。酸化珪素とは、 $\text{Si}_1$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ 等から成り立っているとされ、これらの比率も作成条件で異なる。本発明における該薄膜の酸化アルミニウムの比率としては、20重量%以上、99重量%以下であって、好ましくは30重量%以上、95重量%以下である。また、その成分中に、特性が損なわれない範囲で炭素（全成分に対して高々3%まで）の他成分を含んでもよい。該薄膜の厚さとしては、特にそれを限定するものではないが、ガスバリア性及び可溶性の点からは、50~8000Åが好ましく、更に好まし

(4)

特開平7-1644

5

6

くは、70〜5000 Åである。

【0014】かかる酸化アルミニウム・酸化珪素系薄膜の作成には、真空蒸着法、スパッター法、イオンプレーティングなどのPVD法（物理蒸着法）、あるいは、CVD法（化学蒸着法）などが適宜用いられる。例えば、真空蒸着法においては、蒸着部材料として $Al_2O_3$ と $SiO_2$ や $Al$ と $SiO_2$ の混合物等が用いられ、また、加熱方式としては、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱等を用いることができる。また、反応性ガスとして、酸素、窒素、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いた反応性蒸着を用いてもよい。また、基板にパイアス等を加えたり、基板温度を上昇、あるいは、冷却したり等、本発明の目的を損なわない限り、作成条件を変更してもよい。スパッター法やCVD法等のほかの作成法でも同様である。

【0015】本発明品は、そのままで使用されてもよいが、他の有機高分子のフィルム、または薄膜をラミネートまたはコーティングして使用してもよい。

【0016】本発明品は、ある温度で、ある体積を占める物質の質量と、それと同体積の標準物質の質量（4℃における水）との比を用いる。比重の測定は、通称物体の質量と体積を割り、同体積の4℃の水の質量との比を求めればよいが、本発明の薄膜の測定では、体積の測定が困難である。そこで、まず基板から薄膜をはがす、あるいは、基板のみを溶解することにより、薄膜のみからなる単独膜の状態としたのちに、(JIS K 7112)にあるような比重測定法を用いることが望ましい。例えば、浮沈法では、試料を比重既知の溶液の中に浸せきさせ、その浮沈状態から薄膜の比重を測定することができる。この溶液としては、四塩化炭素とプロモホルム、または、ヨウ化メチレンなどの混合液を用いることができる。また、連続的な密度勾配をもつ溶液中に単独膜を浸漬させる密度勾配法によっても比重の値を測定できる。

【0017】このようにして得られた該薄膜の比重の値が、薄膜中の酸化アルミニウムの重量%との関係を、 $D = 0.01A + b$ （D：薄膜の比重、A：薄膜中の酸化アルミニウムの重量%）という式で示すとき、bの値が1.6よりも小さい領域のときには、酸化アルミニウム・酸化珪素薄膜の構造が粗雑となり、充分なガスバリア性が得られない。また、該薄膜の比重の値が、b値で、2.2よりも大きい領域の場合、成膜後の初期ガスバリア特性は優れているものの、膜が硬くなりすぎ、機械特性、特にゲル特性が劣り、処理後のガスバリア性の低下が大きくなり、ガスバリアフィルムとしての使用に適していない。以上の理由からガスバリアフィルムとして好ましい酸化アルミニウム・酸化珪素薄膜の比重は、該薄膜の比重と薄膜内の酸化アルミニウム組成比率との関係を $D = 0.01A + b$ （D：薄膜の比重、A：薄膜中の酸化アルミニウムの重量%）という関係式であらわす時、bの値で

1.6 から2.2 であり、更に好ましくは1.7 から2.1 である。

【0018】

【実施例】以下に実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。以下に実施例および比較例で作成されたポリスチレン系透明ガスバリアフィルムおよび用いられる不活性粒子の特性を測定する方法を示す。

【0019】(1) 150℃における熱収縮率

無張力の状態で150℃の雰囲気中30分におけるフィルムの収縮率を求めた。

【0020】(2) 三次元表面粗さ $SRa$

フィルム表面を触針式3次元表面粗さ計（SE-3AX、株式会社小坂研究所社製）を用いて、針の半径2μm、荷重30mgの条件化に、フィルムの長手方向にカットオフ値0.25mmで、測定長1mmにわたって測定し、2μmピッチで500点に分割し、各点の高さを3次元粗さ解析装置（SPA-11）に取り込ませた。これと同様の操作をフィルムの幅方向について2μm間隔で連続的に150回、即ちフィルムの幅方向0.3mmにわたって行ない、解析装置にデータを取り込ませた。次に、解析装置を用いて、 $SRa$ を求めた。

【0021】(4) PCC 値

$SRa$ の算出時における基準面高さを有する基準面から0.0052μm以上の高さをもつ突起数を1mm当たりについて表したものの。

【0022】(4) 平均粒子径

溶剤粒子を（株）日立製作所製S-510型走査型電子顕微鏡で観察し、写真撮影したもの拡大して複写し、倍率の外形をトレースし任意に200個の粒子をランダムに塗りつぶした。この像をニコレ（株）製ルネックス500型画像解析装置を用いて、それぞれの粒子の水平方向のフェル径を測定し、その平均値を平均粒子径とした。また、粒子径のばらつき度は下記の式により算出した。ばらつき度 = (粒子径の標準偏差/平均粒子径) × 100 (%)

【0023】(5) 面形状係数

平均粒子径の測定に用いたトレース像から任意に20個の粒子を選び（4）で用いた画像解析装置を用いて、それぞれの粒子の投影断面面積を測定した。また、それらの粒子に外接する円の面積を算出し、下記の式により算出した。

面形状係数 = (粒子の投影断面面積/粒子に外接する円の面積) × 100 (%)

【0024】(6) 酸素透過率の測定方法

作成したガスバリアフィルムの酸素透過率を酸素透過率測定装置（モダンコントロールズ社製 OX-TRAN 100）を用いて測定した。

【0025】

(7) 耐屈曲疲労性（以下ゲル特性）のテスト方法

50

(5)

時間平均 7-1644

7

耐熱曲率劣性は、いわゆるゲルボフレックステスター（理学工業（株）製）を用いて評価した。条件としては（M1L-B131 H）で11.2 inch×8 inchの試料片を底径3（1/2）inchの円筒状とし、両端を保持し、初期保持時間7 inchとし、ストロークの3（1/2）inchで、400度のひねりを加えるものでこの動作の繰り返し往復動作を40回/minの速さで、20℃、相対湿度65%の条件下で行った。

【0026】（実施例1）溶剤として、平均粒子径1.0 μm、ばつつき度20%、面形状係数80%の炭酸カルシウムをシジジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量300000）100重量%に対して7.0重量%添加したポリマーチップと、溶剤の添加されていないポリマーチップを重量比で0.5対9.5の割合で混合した後、乾燥し、310℃で溶融し、800 μmのリップギャップのTダイから押し出し、50℃の冷却ロールに静電印画法により密着・冷却固化し、135 μmの無定形シートを得た。

【0027】該無定形シートをまずセラミックロールにより95℃に予熱し、シリコンロールにより138℃に加熱し、縦方向に3.5倍延伸し、ついで120℃のセラミックロールと40℃の金属ロールの間で20%縦弛緩処理し、テンダーフィルムを120℃に予熱し、横方向に延伸温度120℃で1.8倍延伸し、更に180℃で横方向に1.9倍延伸し、250℃で12秒熱固定処理した。その後、215℃で3%縦弛緩処理し、更に210℃で2%縦弛緩処理した。得られたフィルムの厚みは14 μmであった。150℃における熱収縮率は2.5%であった。

【0028】得られたフィルムに、蒸着源として、3～5 mm程度の大きさの粒子状の $Al_2O_3$ （純度99.5%）と $SiO_2$ （純度99.9%）を用い、電子ビーム蒸着法で、酸化アルミニウム酸化珪素薄膜の形成を行った。蒸着材料は、混合せずに、ハース内をカーボン板で2つに仕切り、加熱源として一台の電子銃（以下E B銃）を用い、 $Al_2O_3$ と $SiO_2$ をそれぞれを時分割で加熱した。その時のE B銃のエミッション電流を0.8～2.2 Aと変化させ、 $Al_2O_3$ と $SiO_2$ への加熱比は、20:10～50:10と変え、組成を変化させた。フィルム送り速度は、30～120 mm/minと変化させ、500～5000 Å厚の膜を作った。又、蒸気圧は、酸素ガスの供給量を変えることで、 $1 \times 10^{-10}$ ～ $8 \times 10^{-10}$  Torrまで条件を変えた。

【0029】得られたフィルムの湿度膨張係数は $5 \times 10^{-3}$  /%RHと非常に低い数値を示し、また熱膨張係数も $2 \times 10^{-5}$  /℃と良好な値であるため、薄膜層形成後の加工時や使用時における環境変化による寸法安定性に優れており環境変化によらず剥離層の剥離、ひび割れ、そり、波打ち等の欠点発生が生じなかった。このようにして得られた膜の比重をシジジオタクチックポリスチレンフィルムを溶解したち、浮沈法で測定した。

【0030】更に、このシジジオタクチックポリスチレ

8

ン上の複合膜に對し、また、厚さ40 μmの未延伸ポリプロピレンフィルム（OPPフィルム）を二液硬化型ポリウレタン系接着剤（厚さ2 μm）を用いて、ドライラミネートして、本発明応用の包装用プラスチックフィルムを得た。この包装用フィルムに對して、レトルト処理（120度×30分）、または、ゲルボ処理を施したのち、酸素バリア性を測定した。

【0031】このようにして測定した酸素透過率は、1.0 cc前後と非常に優秀であった。さらに200回ゲルボ試験後の結果も、2～3 cc前後の上昇に留まり、総合特性の優れたガスバリアフィルムが得られた。（表1、2）

【0032】（比較例1）実施例1と同様にE B蒸着で酸化アルミニウム酸化珪素系透明ガスバリア薄膜の作成を行ない、得られたサンプルに對して、比重測定およびレトルト処理、または、ゲルボ処理後の酸素バリア性を測った。その結果、酸素バリア性、耐レトルト性、あるいは、ゲルボ特性のいずれかが十分なものになり、総合判定で不良となった。（表1、2）

【0033】（比較例2）シジジオタクチックポリスチレンフィルムの代わりにポリエチレンテフタレートフィルム（東洋紡績（株）：E5007）を使用した以外は実施例1と同様にE B蒸着で酸化アルミニウム酸化珪素系透明ガスバリア薄膜の作成を行なった。このようにして得られた膜の比重をシジジオタクチックポリスチレンフィルムを溶解したのち、浮沈法で測定した。その結果、酸素バリア性、耐レトルト性、あるいは、ゲルボ特性については十分のものであったが、使用したポリエチレンテフタレートフィルムの湿度膨張係数は $120 \times 10^{-1}$  /%RHであり、シジジオタクチックポリスチレンフィルムと比較し湿度膨張が大きいため、薄膜層形成後の加工時や使用時における温度変化やレトルト処理によりフィルムにそりが発生し、総合判定で不良となった。

【0034】（比較例3）シジジオタクチックポリスチレンフィルムの代わりにポリアミドフィルム（東洋紡績（株）：N1100）を使用した以外は実施例1と同様にE B蒸着で酸化アルミニウム酸化珪素系透明ガスバリア薄膜の作成を行ない、得られたサンプルに對して、比重測定およびレトルト処理、または、ゲルボ処理後の酸素バリア性を測った。その結果、酸素バリア性、耐レトルト性、あるいは、ゲルボ特性については十分のものであったが、使用したポリアミドフィルムの湿度膨張係数は $1000 \times 10^{-1}$  /%RHであり、シジジオタクチックポリスチレンフィルムと比較し湿度膨張が非常に大きいため、薄膜層形成後の加工時や使用時における温度変化やレトルト処理によりフィルムにカールが発生し、総合判定で不良となった。

【0035】

【発明の効果】シジジオタクチック構造を有するポリスチレン系重合体を含有する樹脂組成物からなるフィルム

50

(6)

特開平7-1644

9

10

上に、酸化アルミニウム・酸化珪素系薄膜が形成されたガスバリアフィルムにおいて、該薄膜内の酸化アルミニウムの比率が20重量%以上99重量%以下であって、該薄膜の比重と薄膜内の酸化アルミニウム組成比率との関係を $D=0.01A+b$  ( $D$ : 薄膜の比重,  $A$ : 薄膜中の酸化アルミニウムの重量%) という関係式で表す時、該薄膜の比重を、 $1.6 \leq b \leq 2.2$  であらわされる範囲内とする\*

\* ことによって、ガスバリア性に優れ、また耐レトルト性、屈曲性の高い、総合的に実用特性のすぐれた酸化アルミニウム・酸化珪素系ガスバリアフィルムを提供できる。

【0036】

【表1】

	加膜比		BB銃の エミジョン 電流 (A)	フィルム 送り速度 (m/min)	真空時の 真空圧 (Torr)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>			
実施例I-1	30	10	2.0	50	$8.5 \times 10^{-4}$
実施例I-2	40	10	2.0	50	$8.8 \times 10^{-4}$
実施例I-3	50	10	2.0	50	$9.2 \times 10^{-4}$
実施例I-4	60	10	2.0	50	$9.4 \times 10^{-4}$
実施例I-5	70	10	2.0	50	$9.6 \times 10^{-4}$
比較例I	10	10	2.0	50	$8.0 \times 10^{-4}$

酸素流量: 130CCM

チルロール冷却温度: -10°C

【0037】

※ ※ 【表2】

	比重	組成		膜厚 (Å)	0.17 cc/m <sup>2</sup> ・ 24h atm	10分後 cc/m <sup>2</sup> ・ 24h atm	耐熱特性 cc/m <sup>2</sup> ・ 24h atm	総合 判定
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)					
実施例I-1	2.24	35	65	800	0.4	0.5	1.0	○
実施例I-2	2.38	47	53	800	0.4	0.5	1.0	○
実施例I-3	2.52	57	43	800	0.4	0.5	1.0	○
実施例I-4	2.58	65	35	800	0.5	0.6	0.9	○
実施例I-5	2.71	75	25	800	0.5	0.6	0.9	○
比較例I	2.04	15	85	800	1.0	30	1.5	×